



TITLE:

原子分子における多電子効果： RPAと2体近似(分子理論における諸 方法,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

松下, 利樹; 寺坂, 利孝

CITATION:

松下, 利樹 ...[et al]. 原子分子における多電子効果 : RPAと2体近似(分子理論における諸方法,基研研究会報告). 物性研究 1969, 12(1): A52-A79

ISSUE DATE:

1969-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/87133>

RIGHT:

原子分子における多電子効果

— RPA と 2 体近似 —

東北大理 松下利樹，寺坂利孝

原子分子は、改めて、ここで述べる必要もないが、並進対称性を有する金属のモデル系としての電子ガスや、短距離で作用し合う原子核系に比較して著るしく取り扱いにくい対象である。原子分子（特に分子）中の電子群は、自由電子ガスモデルが適用しうるほどに非局在化しているわけではなく、さりとて、また原子核のモデルが利用できるほど、ポテンシャルは short-range ではない。従って、小数個の電子を有する原子を除いては、自由電子ガスや核物質におけるように、特定の相互作用を表わすグラフを集めて多体効果を特徴づけることは、それほどたやすいことではないであろう。

目下のところ、残念ながら、同一系統の分子群、あるいは個々の分子に対して、系統的な、近似方法及びそれらによる計算結果の、比較検討はなされておらず、多体効果の特徴づける段階にはほど遠い。ただここで予想できることは、一般的に原子分子といっても、系の電子数や電子の非局在度が異なる、小さな原子から高分子に至るまでの variation が存在し、これらは多体効果についても、おそらく、異なった挙動を示すであろうということ、同時にまた系の電子状態（基底又は励起状態）の差異によっても異なりを示すであろうということである。

以下、我々の意図は、各 section を通じてこれまでに展開された理論 — これは 2 体近似の枠内に限られているが — 及びこれらによる典型的な計算結果を取り上げて、不完全ながら、現状を整理、理解しようとするところにある。まず多電子波動関数を近似するよりどころとなるクラスター展開にふれ、RPA や、種々の 2 体近似と称されるものがこの展開を基礎にして導かれることを示す。次に RPA，2 体近似の順にその概要と、これらの間の相互関係、並びに CI 及び摂動展開との関連を、最後に具体的な係に対する計算結果を取り上げ、検討を加えることにする。

§ 1 クラスター展開

多体効果を波動関数の中に直観的に表現する最も効果的な方法は、多体相互作用にあずかる粒子の数をパラメーターとして、波動関数を展開することである。波動関数に対するこのような展開は、次のクラスター生成演算子を導入することによって、最も簡潔に表現することができる。^{1) 2)}

いま系の正確な全波動関数に対応する状態ベクトルを $|\varphi\rangle$ とすれば、 $|\varphi_0\rangle$ を HF 状態ベクトルとして、

$$|\varphi\rangle = \exp(S) |\varphi_0\rangle, \quad |\varphi_0\rangle = \prod_i (a_i^+) |V_{ac}\rangle$$

ここに、全クラスター生成演算子は、

$$S = \sum_i^N b_i^+ a_i + \sum_{i<j}^N b_{ij}^+ a_i a_j + \dots + b_{12\dots N}^+ a_1 a_2 \dots a_N \quad (2)$$

b_i^+ , b_{ij}^+ , etc. は、1 体、2 体等のクラスター生成演算子^{*}、 a_i は Fermi 粒子の消滅演算子で、添字 N は、系の全粒子数である。 b_i^+ , b_{ij}^+ ... はクラスター関数 u_i , u_{ij} , ... を導入することにより、場の演算子を利用して、

$$b_i^+ = \int u_i(X_1) a^+(X_1) dX_1 \quad (3.1)$$

$$b_{ij}^+ = \int u_{ij}(X_1, X_2) a^+(X_1) a^+(X_2) dX_1 dX_2 \quad (3.2)$$

と定義される。クラスター生成演算子と Fermion 生成演算子の関係は次式で与えられる。

$$b_i^+ = \sum_m C_m^i a_m^+, \quad (i \leq N, m > N) \quad (4.1)$$

$$b_{ij}^+ = \sum_{m,n} C_{mn}^{ij} a_m^+ a_n^+, \quad (i, j \leq N, m, n > N) \quad (4.2)$$

従って、 a_i , b_i , b_{ij} , ... の交換関係は、

$$[a_i, b_{ij}^+ \dots m]_{\pm} = 0 \quad \begin{cases} + \text{ 奇数クラスター} \\ - \text{ 偶数クラスター} \end{cases} \quad (5.1)$$

*) ここに定義する“クラスター”は摂動論におけるエネルギー期待値に対するファイマングラフのクラスターには全く関係のないものである。

また

$$[b_{ij}^+ \dots m, b_{ij}^+ \dots n]_+ = [b_{ij} \dots m, b_{ij} \dots n]_+ = 0 \quad (5.2)$$

(5.1) 式はクラスター関数の HF 1 電子軌道に対する強直交条件に他ならない。²⁾

関係式 (4) により S はまた

$$S = \sum_{m,i} C_{mi}^i a_m^+ a_i + \sum_{m,n,i < j} C_{mn}^{ij} a_m^+ a_n^+ a_i a_j + \dots \\ + \sum_{m,n,\dots,r} C_{mn\dots r}^{12\dots N} a_m^+ a_n^+ \dots a_r^+ a_1 a_2 \dots a_N \quad (6)$$

と書ける。

さて, (1) 式の $\exp(S)$ を展開すると,

$$\exp(b_i^+ a_i) = 1 + b_i^+ a_i, \quad \exp(b_{ij}^+ a_i a_j) = 1 + b_{ij}^+ a_i a_j \quad (7)$$

etc. を利用して,

$$|\varphi\rangle = \left\{ 1 + \sum_i^N b_i^+ a_i + \sum_{i < j}^N (b_j^+ b_i^+ + b_{ij}^+) a_i a_j \right. \\ \left. + \sum_{i < j < k}^N (b_k^+ b_j^+ b_i^+ + b_i^+ b_{jk}^+ + b_j^+ b_{ik}^+ + b_k^+ b_{ij}^+ + b_{ijk}^+) \right. \\ \left. \times a_i a_j a_k + \dots \right\} |\varphi_0\rangle \quad (8)$$

配位空間における (8) の展開は,

$$\Psi = a_N \left\{ \prod_i^N \phi_i(i) + \sum_j^N u_j(j) \prod_{i \neq j}^N \phi_i(i) + \sum_{j < k}^N \left\{ u_j(j) u_k(k) + \frac{u_{jk}(jk)}{\sqrt{2!}} \right\} \prod_{i \neq j,k}^N \phi_i(i) \right. \\ \left. + \sum_{j < k < l}^N \left\{ u_j(j) u_k(k) u_l(l) + \frac{u_j(j) u_k(k) u_l(l) + u_k(k) u_{jl}(jl) + u_l(l) u_{jk}(jk)}{\sqrt{2!}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{u_{jkl}(jkl)}{\sqrt{3!}} \right\} \prod_{i \neq j,k,l}^N \phi_i(i) + \dots \right\} \quad (9)$$

ここに, ϕ_i は HF 1 電子軌道, 項 $u_i u_j$ は un-linked cluster 項,

u_{ij} は linked cluster 項と呼ばれる。

定義式 (3) は, a_i^+ の場の演算子による定義, $a_i^+ = \int \phi_i(X_1) a^+(X_1) dX_1$, 及び関係式 (4) を用いて, クラスター関数と HF 1 電子軌道の関係式に書き換えられる。

$$u_i(X_1) = \sum_m C_m^i \phi_m(X_1) \quad (m > N) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$u_{ij}(X_1, X_2) = \sum_{m,n} C_{mn}^{ij} a_N \{ \phi_m(X_1) \phi_n(X_2) \} \quad (m, n > N)$$

(10) 式を (9) 式に代入することにより, この展開は CI に移行することが明きらかである。³⁾ すなわち, $D(i \rightarrow m)$, $D(i, j \rightarrow m, n)$, $D(i, j, k \rightarrow m, n, p)$ を 1 電子, 2 電子, 3 電子励起の係数とすれば, これらは係数 C により次のように書ける。²⁾

$$D(i \rightarrow m) = D_0 C_m^i$$

$$D(i, j \rightarrow m, n) = D_0 (C_m^i C_n^j + \frac{1}{\sqrt{2}} C_{mn}^{ij}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$D(i, j, k \rightarrow m, n, p) = D_0 \{ C_m^i C_n^j C_p^k + \frac{1}{\sqrt{2}!} (C_m^i C_{np}^{jk} + C_n^j C_{mp}^{ik} + C_p^k C_{mi}^{ij}) + \frac{1}{\sqrt{3}!} C_{mnp}^{ijk} \}$$

ここに, D_0 は規格化因子である。

さて定義式 (1) は, $|\varphi_0\rangle$ に対する一種の変換とみなされるが, 摂動論の場合と異なり, $\exp(s)$ はユニタリーではない。^{2) 4)}

また $\exp(s)$ によって $|\varphi_0\rangle$ は S^2 の固有状態の混合状態に変換される。従って, ある一つの S^2 の固有状態に注目するときには, その状態を混合状態から分離する必要がある (§ 2)。

ここで, クラスター展開における典型的な 2 つの近似式を上げる。

$$\textcircled{1} \quad S = \sum_i b_i^+ a_i = \sum_{m,i} C_m^i a_m^+ a_i$$

$$\exp(s) = 1 + \sum_i b_i^+ a_i + \sum_{i < j} b_j^+ b_i^+ a_i a_j + \sum_{i < j < k} b_k^+ b_j^+ b_i^+ a_i a_j a_k + \dots\dots\dots (12)$$

展開 (12) は、1 体クラスターの重ね合わせで全波動関数を表わそうとする近似である。この展開を第 3 項で打切って、期待値を取れば、RPA—ハミルトニアン^{5) 6)} が得られる。

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad S &= \sum_{i < j} b_{ij}^+ a_i a_j = \sum_{i \leq j} c_{mn}^{ij} a_m^+ a_n^+ a_i a_j \\ \exp(s) &= 1 + \sum_{i < j} b_{ij}^+ a_i a_j + \sum_{\substack{i < j, k < l \\ i \neq k, l, j \neq k, l}} b_{ij}^+ b_{kl}^+ a_i a_j a_k a_l + \dots \quad (13) \end{aligned}$$

(13) 式は 2 体クラスターのみによる展開である。いわゆる 2 体近似と呼ばれる Brueckner 近似, Sinanoglu の pair 近似はこの展開より導くことができる。⁶⁾ b_{ij}^+ に関する和を $N/2$ に限定して展開したものは、全波動関数を geminal によって構成した場合のクラスター展開に等しい (§ 3)。一般に (13) 式に b_i^+ を取り入れることはもちろん差支えなく、この場合展開を 2 体クラスターの第 1 項で打切ることは 2 電子励起 CI に等しい。

§ 2 RPA^{*}

(12) 式の展開を第 3 項で切った近似波動関数でハミルトニアンの期待値を取れば、

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= (1 + \sum_{m,i} c_{mi} a_m^+ a_i + \sum_{m,n,i < j} c_{mi} c_{nj} a_m^+ a_n^+ a_j a_i) |\varphi_0\rangle \\ &= |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle \dots \quad (14) \end{aligned}$$

ここに、

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &= \sum_{m,i} c_{mi} a_m^+ a_i |\varphi_0\rangle, \quad |\varphi_2\rangle \\ &= \sum_{m,n,i < j} c_{mi} c_{nj} a_m^+ a_n^+ a_j a_i |\varphi_0\rangle \end{aligned}$$

として、

*) ここでは、first-RPA についてのみ触れ、Second-RPA などの higher-RPA について述べない。これらについては、reference (6) (16) を参照されたい。

として、

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi | H | \varphi \rangle &= \langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle + \langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_0 | H | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 | H | \varphi_0 \rangle \\
 &= E_{\text{HF}} + \sum_{m,n,i,j} (C_{mi}^* C_{nj} A_{minj} + \frac{1}{2} C_{mi} C_{nj} B_{minj}^* \\
 &\quad + \frac{1}{2} C_{mi}^* C_{nj}^* B_{minj}) \\
 &= E_{\text{HF}} + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{C}{C} \right)^+ \left(\frac{A}{B} \frac{B}{A} \right) \left(\frac{C}{C} \right) \quad (15)
 \end{aligned}$$

となる。^{*}) ここに、

$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = \sum_{m,n} i j C_{mi}^* C_{nj} A_{minj} \quad (16)$$

$$\langle \varphi_2 | H | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n,i,j} C_{mi}^* C_{nj}^* B_{minj} \quad (17)$$

$$A_{minj} = \epsilon_{mn} \delta_{ij} - \epsilon_{ij} \delta_{mn} + V_{mj in} - V_{mj ni} \quad (18)$$

$$B_{minj} = V_{mni j} - V_{mnj i} \quad (19)$$

$$V_{mj in} = \int \phi_m^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_n(2) d \quad (20)$$

(15) 式における行列 $\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}$ は、いわゆる RPA-ハミルトニアンである。係数 C_{mi}^* , C_{nj} に対応させて、Bose 粒子の交換関係を満たす excitation operator, $\eta_{mi}^+ = a_m^+ a_i$, $\eta_{nj} = a_j^+ a_n$, ($m, n > N$) を導入すれば、第 2 量子化されたハミルトニアンは直ちに次の様に書き下すことができる。

$$\begin{aligned}
 H_{\text{RPA}} = E_{\text{HF}} + \sum_{m,n,i,j} (A_{minj} \eta_{mi}^+ \eta_{nj} + \frac{1}{2} B_{minj} \eta_{mi}^+ \eta_{nj}^+ \\
 + \frac{1}{2} B_{minj} \eta_{mi} \eta_{nj}) \quad (21)^9)
 \end{aligned}$$

^{*}) (15) 式は、HF 解の安定性条件をも与える。^{7), 8)} また、この条件が満たれるならば、RPA の解は実数であることが証明されている。^{7), 14)}

(21) 式は, Bogoliubov 変換

$$\begin{aligned}\xi_{\lambda}^{+} &= \sum_{m,i} (u_{mi,\lambda} \eta_{mi}^{+} - v_{mi,\lambda} \eta_{mi}) \\ \xi_{\lambda} &= \sum_{m,i} (u_{mi,\lambda}^{*} \eta_{mi} - v_{mi,\lambda}^{*} \eta_{mi}^{+})\end{aligned}\quad (22)$$

によって, 準粒子条件¹⁰⁾

$$[H_{\text{RPA}}, \xi_{\lambda}^{+}] = \epsilon_{\lambda} \xi_{\lambda}^{+} \quad (23)$$

の要請のもとに, 対角化され,

$$H_{\text{RPA}} = E_{\text{HF}} - \sum \epsilon_{\lambda} |u_{mi,\lambda}|^2 + \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \xi_{\lambda}^{+} \xi_{\lambda} \quad (24)$$

と変換される。⁹⁾ここに第2項は HF エネルギーに対する補正項で, いわゆる基底状態の電子相関エネルギーに他ならない。 ϵ_{λ} は λ 番目の準粒子の励起エネルギーである。変換 (22) の係数を決定する連立方程式は,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ -B & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (25)$$

である。

(25) 式は (15) 式において係数 C を time-dependent な係数と考える TDHF^{(11), (12), (13)} の方法によっても, またグリーン関数に対する運動方程式から,^{(14), (15)} 2 体グリーン関数を decouple することによっても同様に得ることができる。

さて, RPA に取り込まれている多体効果については, 次の 2, 3 の特徴に注目すべきである。RPA-ハミルトニアンは, 2 体クラスターに由来する行列要素の一部, すなわち CI における 2 電子励起配置と基底配置の非対角項 B を含んでいる。この意味において, 1 電子励起 CI の枠を越えている。実際行列要素 B は, 相関効果を基底状態に持ち込むために不可欠である。ところで RPA によって得られる固有値 ϵ_{λ} は, RPA-ハミルトニアンに表われる行列要素のみを用いて, CI から導くことは不可能である。すなわち, いま簡単のために基底配置, 1 電子励起配置, 2 電子励起配置のそれぞれ一っから (15)

式の行列要素を用いて，3 次の永年方程式をつくれば，

$$\begin{vmatrix} \langle \varphi_0, H \varphi_0 \rangle - \lambda & 0 & \langle \varphi_0, H \varphi_2 \rangle \\ 0 & \langle \varphi_1, H \varphi_1 \rangle - \lambda & 0 \\ \langle \varphi_2, H \varphi_0 \rangle & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

ここに， φ_0 ， φ_1 ， φ_2 はそれぞれ，基底，1 電子励起，2 電子励起の波動関数である。(26) 式で明らかなように，一般に CI においては行列要素 $\langle \varphi_1, H \varphi_2 \rangle$ が存在しないならば，1 電子励起状態は決して基底状態に混合することはできない。しかるに (21) 式にみるごとく RPA においてはこれが許されているのである。この理由はまさに展開式 (14) に由来する。この展開においては，2 電子励起の係数は 1 電子励起の係数の積で表わされており，ハミルトニアン (21) は，それ故に対角化できたのである。この強制的な係数間の関係は，RPA における一つの大きな特徴であり，固有値 ϵ_λ は， $\langle \varphi_1, H \varphi_2 \rangle$ ， $\langle \varphi_2, H \varphi_2 \rangle$ の存在する 2 電子励起 CI の場合に比較して，かなり異なる場合があり得ることに注意しなければならない。¹⁷⁾

次に摂動論的には，RPA は 2 次のオーダーまでのすべてのファイマングラフを含んでいる。しかしながら行列要素 $\langle \varphi_2, H \varphi_2 \rangle$ が存在しないため short range correlation に必要な 3 次以上の particle-particle 及び hole-hole 型のラダーグラフは全く含まれていない。ところで，HF の基底状態に対しては，3 次でエネルギーに寄与するグラフは，これらの particle-particle 及び hole-hole 型のラダーグラフのみであり，少くとも 3 次までのエネルギーは，これらのグラフを考慮することによって正確に与えられる。²⁾

最後に，RPA におけるスピン多重度について考察する。⁵⁾ § 1 で触れたように，クラスター展開で作りだされる波動関数は S^2 の固有関数の混合になっている。従って固有状態のスピン多重度を問題とする場合，我々は，これを分離しなければならない。これは射影演算子を $\exp(s)$ に作用させることによって行なうことができる。以下，RPA ハミルトニアンに対してこれを行ない，方程式 (25) を 1 重項，3 重項に分離することを考える。

いまクラスター展開に対する reference-state $|\varphi_0\rangle$ (通常系の基底

状態) が 1 電項であるものとする。

射影演算子 Ω ,

$$\Omega = \sum_{K,L}^K \Omega_L \quad (K; \text{スピン多重度}, L; L \text{ 電子励起状態}) \dots (27)$$

$${}^K \Omega_0 |\varphi_0\rangle = |{}^1\varphi_0\rangle \delta_{K,1}, \quad {}^K \Omega_{L'} |\varphi_L\rangle = |{}^K\varphi_L\rangle \delta_{LL'}$$

を用いて, 状態ベクトル $|\Psi\rangle$ は, 次のようにスピン多重度ごとに分解される。

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \Omega |\varphi\rangle = \Omega \exp(s) |\varphi_0\rangle \\ &= \sum_{K,L}^K \Omega_L (|\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \dots (28) \\ &= (|{}^1\varphi_0\rangle + |{}^1\varphi_1\rangle + (|{}^3\varphi_1\rangle + |{}^3\varphi_2\rangle) + (|{}^5\varphi_2\rangle) \end{aligned}$$

ハミルトニアン H の期待値は, $|{}^5\varphi\rangle$ を省略すると, 1 重項, 3 重項に対してそれぞれ

$$\begin{aligned} \langle {}^1\varphi | H | {}^1\varphi \rangle &= \langle {}^1\varphi_0 | H | {}^1\varphi_0 \rangle + \langle {}^1\varphi_1 | H | {}^1\varphi_1 \rangle \\ &\quad + \langle {}^1\varphi_0 | H | {}^1\varphi_2 \rangle + \langle {}^1\varphi_2 | H | {}^1\varphi_0 \rangle \dots (29) \end{aligned}$$

$$\langle {}^3\varphi | H | {}^3\varphi \rangle = \langle {}^3\varphi_1 | H | {}^3\varphi_1 \rangle \dots (30)$$

ここで, S^2 の固有関数に変換された $|{}^1\varphi_1\rangle$, $|{}^1\varphi_2\rangle$, $|{}^3\varphi_1\rangle$ を用いて, (29), (30) 式を計算すれば, 1 重項に対する行列要素は,

$$\begin{aligned} A_{minj} &= \epsilon_{mn} \delta_{ij} - \epsilon_{ij} \delta_{mn} + \sqrt{2} V_{mj in} - V_{mj ni} \\ B_{minj} &= (\sqrt{3}-1) V_{mni j} - (\sqrt{3}+1) V_{mn j i} \\ B_{mini} &= \sqrt{2} V_{mni i} \dots (31) \\ B_{mimj} &= -\sqrt{2} V_{m m i j} \\ B_{mimi} &= V_{m m i i} \end{aligned}$$

3 重項に対しては,

$$A_{minj} = \epsilon_{mn} \delta_{ij} - \epsilon_{ij} \delta_{mn} - V_{mjni} \quad (32)$$

$$B_{minj} = 0$$

が得られる。従来 RPA に於て、スピン多重度を考えるとき、(18), (19) 式で B_{minj} に対しても、 A_{minj} と同じ置き換え、すなわち、

$$1 \text{ 重項}; \quad B_{minj} = 2V_{mnij} - V_{mnji}$$

$$3 \text{ 重項}; \quad B_{minj} = -V_{mnji}$$

を行なって来た。ところで (16), (17) 式から明きらかなように、 A_{minj} は 1 電子励起配置間の行列要素、 B_{minj} は 2 電子励起配置と基底配置の間の行列要素であるから、 A_{minj} , B_{minj} に対して同じ置き換えをしたのでは不都合である。特に 3 重項の B_{minj} が 0 でなく、 $-V_{mnji}$ であるために 3 重項の遷移エネルギーが虚数になったと考えられる計算結果が得られている。

(計算結果の reference (1), (2))。なお、3 重項に対する B_{minj} が 0 の条件は、RPA が Tamm-Dankoff 近以まで後退せざるを得ないことを意味している。次に reference state が、スピン多重度の混合状態である (たとえば、UHF を reference state に取る場合) とすれば、3 重項に対する B_{minj} は 0 にならない。⁵⁾

§ 3 2 体 近 似

いま、クラスター展開 (9) 式によって、系の全エネルギーを変分 (あるいは摂動変分) 法を用いて決定するものとすれば、我々は必然的に 1 電子関数 ϕ_i , 一連のクラスター関数, u_i , u_{ij} , etc を同時に含む連立方程式の hierarchy を得るはずである。^{18), 19)} 一般にこれを解くことは不可能であり、種々の近似を行なう必要がある。まず、その第一は方程式群の鎖を、適当なクラスターの次数で、たち切ることであり、第二は、問題とするクラスター関数の決定に際して、より低次のクラスター関数をあらかじめ決定しておき、これを固定することである。^{*}

- *) 通常原子分子の計算においては、まず reference state (通常基底状態) の1電子軌道の一組を決定し(SCF MO), 次にこれを固定させたままCIを実行する。しかし最近CIに際して、SCF MOも同時に決定する方法が提案されている。²⁰⁾ これはまさに、HF 1電子軌道とクラスター関数の同時決定に他ならない。

(9) 式において、 ϕ_{HF} を除く残りの展開項を X と書くと、HF エネルギー E_{HF} を、 X の変分に際して固定するものとすれば、我々は次の変分を実行すればよい。³⁾

$$\delta (E - E_{\text{HF}}) = \delta E_{\text{corr}} = 0 \quad (33)$$

$$E_{\text{corr}} = 2 \langle \phi_{\text{HF}}, HX \rangle + \langle X, (H - E_{\text{HF}}) X \rangle / (1 + \langle X | X \rangle) \quad (34)$$

ここで、 $\langle \phi_{\text{HF}}, X \rangle = 0$, E_{corr} は系の全相関エネルギーである。

さて、(13) 式の展開を第2項で打ち切って得られる波動関数

$$\phi = a_N \left\{ \phi_{\text{HF}} + \sum_{i < j} u_{ij} \prod_{k \neq ij} \phi_k(k) \right\} \quad (35)$$

を試行関数として取れば、(34) 式は、強直交条件 $\langle u_{ij}, \phi_k \rangle = 0$ ($k = i, j, \dots, N$), のもとに、

$$E_{\text{corr}} = \left(2 \sum_{i < j} \langle a(\phi_i \phi_j) | V_{ij} | u_{ij} \rangle + \sum_{i < j} \langle u_{ij} | e_i + e_j + m_{ij} | u_{ij} \rangle + \sum_{i < j, k} \langle u_{ij} \phi_k | m_{ik} | u_{kj} \phi_i \rangle_k + \sum_{i < j, k} \langle u_{ij} \phi_k | m_{jk} | u_{ik} \phi_{jk} \rangle \right) / (1 + \sum_{i < j} \langle u_{ij}, u_{ij} \rangle) \quad (36)^*)$$

$$e_i = h_i + v_i - \epsilon_i \quad (37)$$

- *) ここで、簡単のためハミルトニアン中の電子の番号は、その電子の占める1電子軌道、及びクラスター関数で指定する。

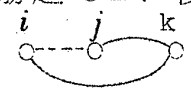
$$m_{ij} = V_{ij} - v_i - v_j + J_{ij} - K_{ij} \quad (38)$$

$$v_i = \sum_{j \neq i} (J_{(i)j} - K_{(i)j}) \quad (39)$$

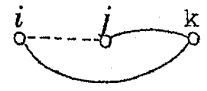
ここに h_i , V_{ij} は系の 1 電子, 及び 2 電子ハミルトニアン, v_i は HF の有効 1 電子ポテンシャル, ϵ_i は HF の軌道エネルギー, J_{ij} , K_{ij} は, それぞれ, クーロン及び交換積分である。

(36) 式を u_{ij} について変分すると, 分母の規格化条件, 強直交条件に対するパラメーターを, それぞれ E , λ として, 連立方程式,

$$\begin{aligned} & V_{ij} |a(\phi_i \phi_j)\rangle + (e_i + e_j + m_{ij})(1 - p_{ij}) |u_{ij}\rangle \\ & + \sum_{k \neq i, j} \{ \langle \phi_k | m_{ik}(1 - p_{ij}) | u_{kj} \phi_i \rangle_k + \langle \phi_k | m_{jk}(1 - p_{ij}) | u_{ik} \\ & \times \phi_j \rangle_k \} = E |u_{ij}\rangle + \sum_k a \{ \lambda_{ij,k} \phi_k \} \quad (*) \\ & \left\{ \begin{array}{l} i = 1, \dots, N-1 \\ j(\neq i) = 2, \dots, N \end{array} \right. \quad (40) \end{aligned}$$

2) を得る。ここに, 第 3 項の積分は添字 K について実行する。(40) 式は互いに相互作用する 2 体クラスターを決定する Self-consistent な方程式系であり, 関数 u_{ij} を HF 1 電子軌道で展開すれば, 2 電子励起 CI に移行すべきものである。さて (40) 式において, 3 体クラスター  を意味する第 3, 第 4 項を完全に無視すれば, (40) 式は次の個々のクラスター関数に対する独立な変分方程式に分離される。

*) p_{ij} は, 該当する添字の 1 電子軌道及びクラスター関数中の電子の座標を交換することを示す, 射影演算子である。

)  $= \langle \phi_i^ u_{jk}^* | m_{ij} | \phi_j u_{ik} \rangle$ 。ここに点線はポテンシャル m_{ij} , ポテンシャル線の上下の弧は添字についてのクラスター関数を示す。2)

$$V_{ij}|a(\phi_i \phi_j)\rangle + (e_i + e_j + m_{ij})|u_{ij}\rangle \\ = \epsilon_{ij}|u_{ij}\rangle + \sum_k a\{\lambda_{ijk} \phi(k)\} \quad (41)$$

この種の互いに相互作用しない粒子対に対する方程式は、Bethe-Goldstone²⁾、Sinanoglu³⁾によって提案されたものに他ならない。ただし Bethe-Goldstone の式は分母の規格化条件を欠いている。(41) 式に類似の方程式は、クラスター関数 u_{ij} を摂動展開しその一次成分 $u_{ij}^{(1)}$ に対し、摂動変分法を適用することによってえられる。^{22), 23)} この結果は、

$$(e_i + e_j)|u_{ij}^{(1)}\rangle + m_{ij} a\{\phi_i \phi_j\} = \sum_k a\{\lambda_{ijk} \phi(k)\} \quad (42)$$

である。上式は (41) 式に比べて、 $\langle u_{ij}, m_{ij} | u_{ij} \rangle$ からの寄与がないことと、分母に関する規格化条件の存在しないことが異なっている。

(41) 式は摂動論的には、系が 2 粒子系であるならば、ラダーグラフによって展開されることはすでに周知のことである。^{24), 21)} しかし多粒子系の場合には、リンググラフも 3 次以上で寄与することに注意すべきである。特に系の粒子数が多く、粒子が空間的に非局在化している場合は、3 体クラスターを無視したこと — この項はすべての 2 体クラスターを Self-consistent に決定するためには不可欠である — は結果に少なからぬ影響を与えるであろう。この 3 体クラスターの無視は、また CI においては 2 電子励起配置間に由来する非対角項を省略することに等しい。

§ 1 の (13) 式で触れたように、geminal によっても 2 体相互作用を効果的に取り扱うことができる。^{25), 26)} geminal は 2 体クラスター関数を用いて次のように定義される。²⁷⁾

$$g_k(2k-1, 2k) = a_n \{ \phi_i^k(2k-1) \phi_j^k(2k) + u_k(2k-1, 2k) \} \quad (43)$$

全波動関数 Ψ は、geminal 積の反対称化によって与えられ、

$$\Psi = a_n \prod_k^N g_k(2k-1, 2k) \\ = a_n \left\{ \prod_i^{2N} \phi_i + \sum_k^N u_k(2k-1, 2k) \prod_{i \neq 2k-1, 2k}^N \phi_i + \right.$$

$$+ \sum_{k \leq \ell} u_k(2k-1, 2k) u_\ell(2\ell-1, 2\ell) \prod_{i \neq 2k-1, 2k, 2\ell-1, 2\ell} \phi_i + \dots \} \quad (44)$$

と展開される。(44) 式と (13) 式の違いは第 2 項におけるクラスター関数の総数であり、一般的な展開における組合せの数 ${}_2N C_2$ に比べて、 N 個に制限されている。従って geminal の方法においては geminal 間の相互作用は考慮されていない。(44) 式によってエネルギー期待値に対する有用な表現を得るためには、geminal に対して規格直交条件を果たす必要がある。通常、条件式、

$$\int g_k(i, j) g_\ell(i, j) d\tau_i d\tau_j = \delta_{k\ell} \quad (45.1)$$

$$\int g_k(i, j) g_\ell(i, k) d\tau_i = 0 \text{ for } k \neq \ell \quad (45.2)$$

28), 29) が要請される。(44.1) 式は geminal に対する弱直交条件、(44.2) 式は強直交条件と呼ばれる。これらの 2 式が成立するためには、 g_k, g_ℓ が共通の成分を持たない関数系の subset に分解されなければならない。 g の具体的な展開形式とエネルギー表現については、ここでは省略する。³⁰⁾ さて、上の条件 (44.1), (44.2) が一般に満足されないことは、geminal を規格直交系をなす 1 電子軌道の反対称化積によって展開してみれば明らかとなる。すなわち、

$$g_k(1, 2) = \sum_{m, n} c_{mn}^k a_n \{ \phi_m(1) \phi_n(2) \} \quad (46)$$

$$g_\ell(1, 3) = \sum_{p, q} c_{pq}^\ell a_n \{ \phi_p(1) \phi_q(2) \}$$

と展開すると、この積の積分は、明らかに $m=p$ のとき 0 に等しくない。以上の 2 つの制限、(1) 相異なる geminal 間の相互作用を無視したこと、(2) 強直交条件の要請、のために、geminal による結果が 2 電子励起 CI を超える精度を有するかどうかの判定は困難である。

この section を終るにあたって、§ 2, § 3 を通じての諸方法の近似度を比較するとほぼ次の通りである。

$$\text{HF} < 1 \text{ 電子励起 CI} < \text{RPA} < \text{BGeq.} \sim \text{Sinanoglu. eq.}$$

← geminal —

$$< \underline{2 \text{ 電子励起 CI}} < \text{Exact.}$$

ただし、上の不等号関係で CI は、展開が完全であると仮定した場合である。また、摂動展開の立場からは、RPA, BG — Sinanoglu eq. は 2 次までのグラフを完全に含むが、RPA は 3 次の particle-particle 及び hole-hole 型のラダーグラフのすべてを、また BG eq. は、リンググラフの一部を欠いている。2 電子励起 CI は 3 次までのすべてのグラフを含んでいる。ここで注意すべきことは、エネルギークラスターに対する 3 次のリンググラフは決して 3 電子励起に由来するものではないことである。基底状態に対しては 3 電子励起は 4 次のオーダーにおいてはじめて表われる。

§ 4 計算結果

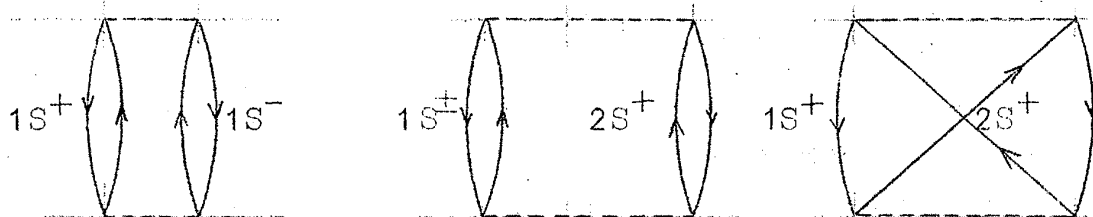
現時点においては、具体的な計算は、まだ多くの系に対して行なわれているわけではなく、特に分子に関しては、最近若干の計算が行なわれた段階にある。従って、上に述べた諸方法についての系統的な比較、議論がなされる状態には至っていない。ここでは、今までに行なわれた計算の中からかなり正確な計算結果のみを取り上げることにしたい。

表 1, 表 2 は、Dunning, McKoy の RPA による Ethylene, 及び Formaldehyde の計算結果である。ここで、表中において、STA は、CI を行なわない HF 近似、TDA は、1 電子励起 CI に他ならない。この計算では相関エネルギーは計算されていない。Ethylene では 1 重項の励起エネルギーは、STA に比べて TDA で 41 %, RPA で 58 % 改良されている。しかし 3 重項の励起エネルギーは、あまり良くない。特に RPA では虚数になることがある。これは RPA のところで指摘したように、 B_{minj} が 0 でなかったことによると考えられる。しかし 3 重項が TDA で STA より悪くなるのは一般的傾向のようである。TDA, RPA で $\pi \rightarrow \pi^*$ の 1 重項遷移エネルギーがかなり改良されるのは、 π 理論では、無視されている σ_{core} の変動の寄与が大きく、また C—C よりも C—H の σ の寄与が大きいという結論を得ている。

oscillator strength も RPA で著るしく改良されている。

表3に Geminal による Benzene の結果を示す。SGSは Benzene の対称性 D_{6h} を持つ geminal から作られた関数, EGFは, 3回の回転に対して互に等価な geminal から作られた関数である。引用番号3の計算は, 2に resonance の効果を取り入れて計算している。1は5の MO による計算よりやや良く, 2は5と比較して, 50%の相関エネルギーを得ている。3では, 64%, 4は33%となっている。3の結果は, 1つのパラメーターを持つ AMO 関数で得られる値よりわずかに悪いということである。

表4に Lithium-Atom の相関エネルギーの計算値を示す。Brueckner-Goldstone-Perturbation theory では, 相関エネルギーの92%が下に示した2次の2粒子 diagram から生じる。これらのエネルギーの約95



%が intrashell 相関エネルギーで残りが intershell ($1s-2s$) 相関エネルギーである。ラダーグラフを除けば, すべての高次のグラフは無視できる。ラダーグラフの中で hole-hole, particle-particle 型はほぼ等しく, 符号は, hole-particle と逆である。ラダーグラフを考慮すると, $E_{corr}(1s-1s)$ が -0.0394 から -0.044 に変わる。Bethe-Goldstone equation による計算と, Brueckner-Goldstone-perturbation theory による計算とはよく一致している。

表5に Beryllium-Atom の相関エネルギーの計算値を示す。引用番号1は, time-dependent な perturbation theory による結果である。2の計算は, 個々の ϵ_{ij} に対して, 独立に変分を行なっているのので, 相関エネルギーが100%を越える場合もあり得る。従って%が大きいからといって, 一概に非常に正確な値を得ているとは言えない。3, 4は実際には2電子励起 CI を行なって計算しており, いわゆる Bethe-Goldstone equation より正確である。5, 6, 7, 8, 9は, geminal による計算で, 波動関数により, 得られる値は相当変化する。

表6に Oxygen - Atom の Kelly, Nesbet による計算結果を示した。2つの計算値はかなり良く一致している。Kelly の計算で, $E_{\text{corr}}(\text{total})$ が $E_{\text{corr}}(\text{obs.})$ を越えているが, これは, 3 体, 高次の効果を無視したことによると著者は述べている。

ここで B_e と 0 の結果を比較してみよう。Nesbet の値を () の中に示す。 B_e では, intershell 相関エネルギー (1s-1s) は全相関エネルギーのわずかに 5 (6) % にすぎない。0 では, (1s-2s) が 2 (2) %, (1s-2p) が 5 (5) %, (2s-2p) が 37 (36) %, 全 intershell 相関エネルギーは 44 (43) % にも及んでいる。これは原子が大きくなるに従い, shell や subshell が接近し, また 2 p 軌道が関係して intershell 効果が大きくなるためと考えられる。

最後に表7は (2s-2s) 相関エネルギーの原子による変化である。 $E_{\text{corr}}(2s-2s)$ は, B_e で最も大きく, 以下 N_e に向かって減少している。この減少の様子を Nesbet の計算結果から調べてみると, 次のことが解かる。B, C, N では, 3つの 2 p 軌道に電子がそれぞれ 1, 2, 3 個入るが, $E_{\text{corr}}(2s-2s)$ の減少は, それぞれ約, 0.005, 0.01, 0.015 a.u. である。0 では1つの 2 p 軌道に2個の電子が入ることになるが, この効果は, 2s-2p の mixing をそれほど変化させないので $E_{\text{corr}}(2s-2s)$ は, あまり減少しないと考えられる。計算では, 約 0.001 a.u. 変化している。F, N_e の場合も, それぞれ約 0.001 a.u. の減少である。

以上, 上に挙げた計算例は, 主として, 小さい原子に対するものである。これらの原子に関する限り, 2 体近似は全相関エネルギーの 90 % 以上を得ていることは明らかである。従って, 我々は特に, 大きな共役 π 電子系を伴わない分子に対しては, おそらく, 2 体近似が相当良い結果を与えることを期待してよいであろう。また上の計算は, RPA を除いて, いずれも基底状態に対するものであるが, 励起状態に対しては, 事情はより複雑となることを予想しなければならないであろう。

結びにあたって, 引用文献は必ずしも, 完璧を期していないことをお断りしたい。なお, 摂動論を含む review article を一般参照文献の後につけ加えたので, これらも同時に参照されることを望みたい。

表 1 Ethylene の遷移エネルギー (単位 eV)

	RPA ⁽¹⁾	STA ⁽²⁾	TDA ⁽³⁾	obs
${}^1B_{3u}(\pi \rightarrow \pi^*) \Delta E^{(4)}$	9.44	11.98	10.17	7.6
D ⁽⁵⁾	1.49	1.87	1.71	
f ⁽⁶⁾	0.51	1.03	0.73	~0.3
${}^3B_{3u} \Delta E$	*	3.36	3.19	4.6
${}^3B_{2g}$ "	9.43	9.99	9.73	
${}^1B_{2g}$ "	10.32	10.76	10.47	
${}^3B_{3g}$ "	9.79	9.82	9.81	
${}^1B_{3g}$ "	10.44	10.46	10.44	
${}^3B_{1u}$ "	12.96	13.23	13.10	
${}^1B_{1u}$ "	14.10	14.24	14.11	
${}^3B_{2u}$ "	14.22	17.78	14.54	
${}^1B_{2u}$ "	18.67	19.58	18.69	

reference (1)

- (1) RPA; Random-Phase Approximation
- (2) STA; Single-Transition Approximation
- (3) TDA; Tamm-Dancoff Approximation
- (4) ΔE ; Transition energy (eV)
- (5) D; Transition moment
- (6) f; oscillator strength

表2 Formaldehyde の遷移エネルギー (単位 eV)

	RPA	STA	TDA	obs
$^1A_1 (\pi \rightarrow \pi^*) \Delta E$	11.22	14.89	12.03	8.0
D_z	-0.88	-1.67	-1.02	
f	0.21	1.01	0.30	~ 0.1
$^3A_1 \Delta E$	*	3.99	3.88	
$^1A_2 (n \rightarrow \pi^*) //$	3.47	4.03	3.60	4.3
$^3A_2 //$	2.13	2.88	2.33	3.2
$^1B_1 (\sigma \rightarrow \pi^*) \Delta E$	8.56	9.06	8.85	7.1
D	-0.22	-0.17	-0.22	
f	0.010	0.006	0.011	0.02
$^3B_1 \Delta E$	6.53	7.28	6.99	

reference (2)

記号は表1に同じ

表3 Benzene の基底全 π 電子エネルギー

	基底状態の全 π 電子エネルギー
1 SGS ⁽¹⁾	- 4.2582 (a.u.)
2 EGF ⁽²⁾	- 4.3063
3 EGF + resonance	- 4.3229
4 CP ⁽³⁾	- 4.2883
5 MO ⁽⁴⁾	- 4.2505
6 MO + complete CI ⁽⁴⁾	- 4.3644

1, 2, 3; reference (16)

4; reference (17)

(1) SGS; Symmetry Geminal Solution

(2) EGF; Equivalent Geminal Function

(3) CP; Condensed-Pair Model

(4) J.W. Moskwitz and M.P. Barnett, J.Chem. Phys.,
39, 1557 (1963)

表4 Lithium - Atom の相関エネルギー

	Bethe-Goldstone ⁽¹⁾	perturbation theory ⁽²⁾
$E_{\text{corr}}(1s-1s)$	-0.041601a.u.	-0.044 a.u.
$E_{\text{corr}}(1s-2s)$	-0.002481	-0.002388
$E_{\text{corr}}(\text{total})$	-0.044082	-0.046388
$E_{\text{corr}}(\text{obs})$		-0.04582
$\frac{E_{\text{corr}}(\text{total})}{E_{\text{corr}}(\text{obs.})}$		1.0124

(1) reference (9)

(2) reference (3)

表5 Beryllium - Atom の相関エネルギー (a.u.)

	$E_{\text{corr}}(1s-1s)$	$E_{\text{corr}}(2s-2s)$	$E_{\text{corr}}(1s-2s)$	$E_{\text{corr}}(1s-2s-2s)$	$E_{\text{corr}}(\text{total})$	$E_{\text{corr}}(\text{obs.})$	$\frac{E_{\text{corr}}(\text{total})}{E_{\text{corr}}(\text{obs.})}$
1 perturbation theory ⁽¹⁾	-0.04212	-0.04387	-0.00497		-0.09096	-0.0953	95.45
2 Brueckner-Sinanoglu ⁽²⁾	-0.044	-0.044	-0.0065		-0.0945	-0.09446	99.87
3 Bethe-Goldstone ⁽³⁾	-0.041827	-0.045351	-0.005864	0.000916	-0.092126	-0.093897	98.11
4 Bethe-Goldstone ⁽⁴⁾	-0.041827	-0.045351	-0.005864		-0.093042	-0.0940	98.98
5 Geminal ⁽⁵⁾	-0.0417	-0.0452			-0.0869	-0.0945	91.96
6 Geminal (ASPE Ψ_2) ⁽⁶⁾					-0.07784	-0.09429	82.55
7 Geminal (ASPE Ψ_3) ⁽⁶⁾					-0.08555	"	90.73
8 Geminal (ASPE Ψ_4) ⁽⁶⁾					-0.08877	"	94.15
9 Geminal (ASPE Ψ_6) ⁽⁶⁾					-0.09035	"	95.82

(1) reference (4)

(2) " (13)

(3) " (10)

(4) " (12)

(5) " (25)

(6) " (26)

表6 Oxygen-Atom の相関エネルギー

	perturbation theory ⁽¹⁾	Bethe-Goldstone ⁽²⁾
$E_{\text{corr}}(1s-1s)$	-0.04383 a.u.	-0.040178
$E_{\text{corr}}(2s-2s)$	-0.01500	-0.012928
$E_{\text{corr}}(2p-2p)$	-0.09058	-0.085461
$E_{\text{corr}}(1s-2s)$	-0.00629	-0.005749
$E_{\text{corr}}(1s-2p)$	-0.01500	-0.013046
$E_{\text{corr}}(2s-2p)$	-0.10044	-0.088918
$E_{\text{corr}}(1s)$	-0.00009	-0.000084
$E_{\text{corr}}(2s)$	-0.00161	-0.001974
$E_{\text{corr}}(2p)$	-0.00113	-0.001791
$E_{\text{corr}}(\text{total})$	-0.27397	-0.250127
$E_{\text{corr}}(\text{obs.})$	-0.258	-0.2539
$\frac{E_{\text{corr}}(\text{total})}{E_{\text{corr}}(\text{obs.})}$	106.2	98.5

(1) reference (6)

(2) reference (12)

表7 2s-2s 相関エネルギーの比較 (単位 a.u.)

HF ⁽¹⁾	Brueckner-Sinanoglu ⁽²⁾	Bethe-Goldstone ⁽³⁾	perturbation theory ⁽⁴⁾
Be(¹ s)	-0.047542	-0.045351	-0.04387
B(² p)	-0.031113	-0.039923	0.005428
C(³ p)	-0.017330	-0.028450	0.011473
N(⁴ s)	-0.00610	-0.013633	0.014817
O(³ p)		-0.012928	0.000705
F(² p)		-0.011919	0.001009
Ne(¹ s)	-0.01000	-0.010834	0.001085

(1) E. Clementi and A. Vcillard, J. Chem. Phys., 44, 3050 (1966)

(2) reference (14)

(3) " (12).

(4) " (4), (6)

計算結果の references

RPA

- 1) C_2H_4 ; T.H.Dunning and V.Mckoy, J.Chem. Phys., 47, 1735 (1967)
- 2) CH_2O ; T.H.Dunning and V.Mckoy, J.Chem. Phys., 48, 5263 (1968)

Brueckner - Goldstone - Perturbation theory

- 3) Li ; E.S.Chang, R.T.Pu, and T.P.Das, Phys. Rev., 174, 1 (1968)
- 4) Be ; H.P.Kelly, Phys. Rev., 131, 684 (1963)
- 5) Be ; H.P.Kelly, Phys. Rev., 136, B896 (1964)
- 6) O ; H.P.Kelly, Phys. Rev., 144, 39 (1966)
- 7) O ; H.P.Kelly, Phys. Rev., 152, 62 (1966)
- 8) O ; H.P.Kelly, Phys. Rev., 173, 142 (1968)

Bethe - Goldstone - Type - Equation

- 9) Li ; R.K.Nesbet, in Proceeding of the International Colloquium No164 on the Magnetic Hyperfine Structure of Atoms and Molecules, Paris, 1966 (Centre National de la Recherche Scientifique, 1967)
- 10) Be ; R.K.Nesbet, Phys. Rev., 155, 51 (1967)
- 11) Ne ; R.K.Nesbet, Phys. Rev., 155, 56 (1967)
- 12) $Be-Ne$; R.K.Nesbet, Phys. Rev., 175, 2 (1968)
- 13) Be, Be^+, Be ; D.F.Tuan and O.Sinanoglu, J.Chem. Phys., 41, 2677 (1964)
- 14) first-row atoms and their ions; V.Mckoy and O.Sinanoglu, J.Chem. Phys., 41, 2689 (1964)
- 15) He ; V.Mckoy, and N.W.Winter, J.Chem. Phys., 48, 5514 (1968)

Geminal

- 16) C_6H_6 ; D.D.Ebbing and L.E.Poplawski, J.Chem. Phys., 45 2657 (1966)
- 17) C_6H_6 ; D.D.Ebbing and A.Tanin, J.Chem. Phys., 48, 4300 (1968)
- 18) LiH; D.D.Ebbing and R.C.Henderson, J.Chem. Phys., 42, 225 (1965)
- 19) LiH; R.Ahlich and W.Kutzelnigg, J.Chem. Phys., 48, 1819 (1968)
- 20) C_4H_6 ; V.Staemmler and W.Kutzelnigg, Theoret. Chim. Acta(Berl), 9, 67 (1967)
- 21) H_2O ; R.McWeeny and K.A.Ohno, Proc. Roy. Soc. (London) A255, 367 (1960)
- 22) Li_2 , Li; C.F.Bender, E.R.Daridson, and F.D.Peat, phys. Rev., 174, 75 (1968)
- 23) Be^+ ; F.D.Peat, Phys. Rev., 173, 69 (1968)
- 24) Be; R.McWeeny and B.T.Sutcliffe, Proc. Roy. Soc. (London) A273, 103 (1963)
- 25) Be; Ahlich and W.Kutzelnigg, J.Chem. Phys., 48, 1819 (1968)
- 26) Li^- , Be, B^+ , C^{+2} , N^{3+} , O^{4+} , F^{5+} , Ne^{6+} , K.J.Miller and K.Ruedenberg, J.Chem. Phys., 48, 3414, 3444, 3450 (1963)
- 27) Be; G.P.Barvett and O.R.Platas, J.Chem. Phys., 48, 4265 (1968)

referances

- 1) H. Primas, Modern Quantum Chemistry; Part II,
(O. Sinanoglu; ed) p.45, Academic Press, New York,
1965
- 2) T. Matsushita and S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan,
(to be publised)
- 3) O. Sinanoglu, J. Chem. Phys., 36, 706, 3198 (1962)
O. Sinanoglu, Advances in Chemical Physicsi Vol. VI,
(I. Prigogine. ed), Wiley(Interscience), New York,
1963
- 4) R. Yaris, J. Chem. Phys., 41, 1701, 2419 (1964)
- 5) T. Terasaka and T. Matsushita, (to be published)
- 6) J. da Providencia, Nucl. Phys., 61, 87 (1964)
- 7) D. J. Thouless, Nucl. Phys., 21, 225 (1960)
D. J. Thouless, The Quantum, Mechanics of Many-Body
Systems (Academic Press Inc., New York, 1961)
- 8) J. Cizek and J. Paldus, J. Chem. Phys., 47, 3976
(1967)
- 9) H. Fukutome, Prog. Theor. Phys., 33, 90 (1965)
- 10) K. Sawada, Phys. Rev., 106, 372 (1957)
- 11) D. J. Thouless, The Quantum Mechanics of Mauny-Body
Systems (reference (7))
- 12) A. D. McLachlan and M. A. Ball, Rev. Mod. Phys.,
36, 344 (1964)
- 13) D. J. Rowe, Nucl. Phys., 80, 209 (1965)
- 14) D. J. Thouless, Nucl. Phys., 22, 78 (1961)
- 15) C. Mavroyannis, J. Chem, Phys., 42, 1992 (1965)
- 16) D. J. Rowe, Rev. Mod. Phys., 40, 153 (1968)
- 17) T. Terasaba and T. Matsushita, (to be published)

- 18) W. Brenig, Nucl. Phys., 4, 363 (1957)
- 19) L. Szasz, Phys. Rev., 126, 169 (1962), *ibid.* 132, 936 (1963)
- 20) J. Hinze and C. C. J. Roothaan, Prog. Theor. Phys. Suppl., 40, 37 (1967)
- 21) H. A. Bethe and J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. (London) A238, 551 (1957)
- 22) R. E. Stanton, J. Chem. Phys., 42, 2353 (1965)
- 23) E. Steiner, J. Chem. Phys., 45, 328 (1966), *ibid.* 46, 1717 (1967)
- 24) K. A. Brueckner, Phys. Rev., 96, 508 (1954), *ibid.* 97, 1353 (1955)
- 25) A. C. Hurley, J. Lennard-Jones, and J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A220, 446 (1953)
- 26) C. Edmiston, J. Chem. Phys., 39, 2394 (1963)
- 27) T. L. Allen and H. Shull, J. Chem. Phys., 35, 1644 (1961)
- 28) J. M. Parks and R. G. Parr, J. Chem. Phys., 28, 335 (1958)
- 29) E. Kapuy, J. Chem. Phys., 44, 956 (1966)
- 30) 最も最近の文献として
K. J. Miller and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., 48, 3414, 3444, 3450 (1968)

を上げる。この paper の refs. を同時に参照されたい。

- a) R. K. Nesbet, "Adv. Chem. Phys.", Vol 9, p. 329, Interscience (1965)
- b) H. P. Kelly, Perturbation Theory and its Applications in Quantum mechanics (Wilcox, Calvin, H. ed.) p. 215
proceedings of an Advanced Seminar conducted by The

Math, Research Center ..., Madison, 1965. New York,
Wiley C1966.

c) D.J. Rowe, Rev, Mod. Phys., 40, 153 (1968)

d) B.D. Day, Rev. Mod, Phys., 39, 719 (1967)

e) 松下, 化学の領域, 第21巻, 5号, p.5 (1967)